

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 juin 2003 (12.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/048403 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C23C 2/26, 24/08, 2/04
- (74) Mandataires : VAN MALDEREN, Michel etc.; Office Van Malderen, Boulevard de la Sauvenière 85/043, B-4000 Liège (BE).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/BE02/00162
- (81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Date de dépôt international : 25 octobre 2002 (25.10.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 2001/0787 4 décembre 2001 (04.12.2001) BE
- (84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES ASBL - CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE VZW [BE/BE]; Rue Montoyer 47, B-1000 Bruxelles (BE).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : LE CRAZ, Sébastien [BE/BE]; Avenue Rogier 32/51, B-4000 Liège (BE).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR COATING A METAL SURFACE

WO 03/048403 A1 (54) Titre : PROCEDE DE REVETEMENT DE SURFACE METALLIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for continuously coating a moving substrate, preferably a steel metal strip, said coating deposited on the substrate comprising an ultrafine thickness between 20 and 2000 nm, and preferably between 40 and 500 nm. The invention is characterized in that the deposition is based on an aqueous solution containing oxide nanoparticles, and carried out in controlled pH conditions at high substrate temperature, preferably higher than 200 °C, the duration of the deposition being less than 10 seconds, and preferably less than 2 seconds.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, de préférence une bande métallique en acier, ledit revêtement déposé sur le substrat comprenant une couche ultra-fine d'épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence entre 40 et 500nm, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé: à partir d'une solution aqueuse contenant des nanoparticules d'oxydes; dans des conditions de pH contrôlé; à haute température de substrat, de préférence supérieure à 200 °C; la durée du dépôt étant inférieure à 10 secondes, et de préférence inférieure à 2 secondes.

PROCEDE DE REVETEMENT DE SURFACE METALLIQUE

5 Objet de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, plus particulièrement une bande métallique en acier revêtu ou galvanisé, au moyen d'une couche protectrice ultra-fine constituée de nanoparticules d'oxyde, de préférence de silicium, titane ou zirconium.

10

Arrière-plan technologique

[0002] On connaît bien l'effet bénéfique de différents métaux, comme le zinc ou l'aluminium, pour la protection des bandes d'acier contre la corrosion. De nombreux procédés permettent de réaliser en continu le dépôt d'une couche de zinc ou d'aluminium sur une bande défilant dans un bain contenant l'un ou l'autre de ces métaux ou un de leurs alliages à l'état fondu. Ces dépôts obtenus au trempé ont généralement une épaisseur de 5 à 25 microns.

15

[0003] On réalise des dépôts plus minces, au plus de quelques microns, par électrodéposition ou parfois à partir d'une phase vapeur du métal de protection.

20

Premier enjeu : revêtement sans chromate

[0004] Après la protection anticorrosion constituée par la couche de zinc ou autre métal sacrificiel décrit ci-dessus, il faut encore réaliser une couche qui à la fois facilite l'accrochage d'un éventuel revêtement ultérieur et en outre protège la surface du métal revêtu contre des variations d'aspect en cours de stockage. Plusieurs types de revêtements sont connus. Parmi ceux-ci figurent la phosphatation au zinc, le traitement alcalin, la silanation, la chromatisation, etc. Le choix d'un traitement donné dépend du type d'utilisation à laquelle le produit est destiné.

25

[0005] A l'heure actuelle, les meilleures tenues à la corrosion sont obtenues avec des procédés comprenant au moins un rinçage chromique. Malheureusement, le chrome hexavalent qui est utilisé pour effectuer ces traitements est une substance très toxique et dont l'utilisation est de plus en plus réglementée. En raison de cet état de fait, on observe une demande croissante pour des aciers revêtus sans chrome hexavalent.

30

Second enjeu : le coil-coating en fin de ligne de galvanisation

[0006] Une des techniques permettant d'appliquer sous-couche et peinture de manière spécialement efficace est le "coil-coating", c'est-à-dire le dépôt d'un

35

revêtement organique en continu sur bande défilante et rembobinée en fin de ligne. Aujourd'hui cependant, le procédé d'application de peinture est le plus souvent dissocié de celui de la galvanisation. Cette situation s'explique par la grande difficulté à appliquer de la peinture sur des lignes aussi rapides que celles de la galvanisation. Ainsi donc les dépôts
5 de peinture sont soit effectués chez l'acheteur des tôles, soit appliqués sur des lignes dédiées exclusivement au pré-traitement et à la peinture.

[0007] D'énormes efforts conjoints de la part des sidérurgistes et des fabricants de peintures visent à simplifier les procédés de dépôt des peintures pour les rendre applicables à grande vitesse. L'objectif est de pouvoir appliquer revêtement
10 métallique, tel que zinc ou autre, et peinture dans une même ligne. Les intérêts d'un tel couplage sont multiples. Premièrement, on élimine l'utilisation d'huile pour la protection anticorrosion de la bande le temps de son stockage et/ou transport. Enfin, on limite le nombre d'installations et en particulier les importants investissements et les frais de maintenance liés aux systèmes de débobinage et de rembobinage.

15

Des réponses prometteuses : oxyde de silicium, titane, zirconium, aluminium, cérium ou antimoine

[0008] Si on examine la façon de réaliser la couche de protection des surfaces métalliques revêtues ou non, les oxydes de silicium, titane, zirconium, aluminium,
20 cérium ou antimoine sont des composés très prometteurs. Ils sont tout d'abord insensibles aux oxydants. Ce sont également des isolants électriques, de surcroît relativement inertes chimiquement. Ainsi, une couche ultra-fine et dense de ce type d'oxydes pourrait suffire à assurer une bonne protection contre la corrosion.

[0009] Paradoxalement il est connu que les surface métalliques sont en fait
25 toujours porteuses d'un film d'oxyde mais que, sous sa forme naturelle, il n'est guère utilisable pour remplir les fonctions de protection et d'accrochage. En effet, des processus tels que la galvanisation à chaud ou l'oxydation d'origine thermique conduisent à la formation d'oxydes, par exemple de zinc ou d'aluminium, à la surface des bandes d'acier. Cependant, cette protection est faible et en outre ces oxydes sont inertes et ne permettent
30 pas ou permettent moins favorablement l'accrochage ultérieur d'un revêtement organique tel qu'une peinture (voir par exemple *Le livre de l'acier*, G. BERANGER et al., Ed. Lavoisier Tec & Doc (1996) pp. 700-701). Pour surmonter cette difficulté on peut songer à transformer chimiquement la surface galvanisée, obtenue par dissolution et/ou élimination de ces oxydes inertes, en une surface réactive disponible pour un revêtement ultérieur.

35 [0010] Les oxydes favorables précités (de silicium, etc.) possèdent aussi l'avantage d'être à la fois compatibles avec les métaux et avec les matières organiques entrant dans la composition des peintures. En effet, la Demanderesse a constaté que ces

oxydes et les surfaces métalliques à protéger peuvent, dans certaines conditions, se lier chimiquement via un pont oxygène. De même, en passant par la formation de silanes organiques, il est possible d'obtenir des liaisons covalentes, de forte énergie, entre des molécules organiques et des oxydes de ce type. Ceux-ci constituent donc des candidats
5 idéaux afin de permettre une excellente liaison entre le substrat et la peinture.

[0011] De plus, la nécessité de trouver de nouveaux procédés de revêtement des aciers galvanisés a mis en valeur des composés chimiques qui avaient été délaissés jusqu'à présent.

[0012] Ainsi, les nanoparticules commercialisées pourtant depuis plus de 60
10 ans ne sont réellement incorporées que depuis une dizaine d'année comme composant principal d'une couche de traitement avant peinture.

[0013] Les avantages de l'utilisation des nanoparticules sont multiples. Tout d'abord, elles sont moins réactives que des précurseurs moléculaires comme les silanols, les sels minéraux ou les précurseurs organométalliques et donc permettent d'obtenir des
15 solutions bien plus stables. Ensuite, elles sont suffisamment petites pour permettre la réalisation de revêtements ultra-fins (quelques centaines de nanomètres). En outre, leur utilisation permet la réalisation de revêtements plus ductiles qu'un revêtement dense (par exemple en verre fondu). Enfin, bien que les solutions de ces nanoparticules soient classées comme corrosives ou nocives, elles ne sont ni toxiques, ni dangereuses pour
20 l'environnement comme peuvent l'être les solutions à base de chrome hexavalent.

Etat de la technique

[0014] Des tentatives de dépôt de revêtements ultra-fins, entre autres de nanoparticules de silice, par voie humide ont été menées mais ces essais se sont révélés
25 peu satisfaisants en terme de vitesse de réaction. Les durées de dépôt doivent en effet être courtes du fait que le revêtement doit être réalisé à même les lignes de galvanisation dont la vitesse est typiquement de 2 à 3 mètres/seconde.

[0015] Entre autres essais, on peut citer :

- le dépôt d'un mélange ethysilicate/silice (technologie sol-gel) sur aluminium ; ce
30 procédé nécessite un séchage lent, donc de longue durée, pour limiter la formation de fissures lors de l'évaporation du solvant (brevets américains US-A-5 514 211 et US-A-5 879 437 de Alcan Inc.) ;
- le rinçage, également de longue durée, dans une solution de silicate/sel métallique suivi d'un traitement à base de silane, nécessaire vu le manque d'énergie fournie au
35 système. Le procédé a été développé par Armco Steel et a fait l'objet de la demande européenne EP-0 492 306-A2 ;

- la trempe de pièces revêtues dans un mélange à base de silicate minéral ou organique, généralement de silicate de potassium. Cette opération est proposée à une température légèrement supérieure (125°C). De bonnes propriétés de tenue à la corrosion sont annoncées mais l'accrochage de revêtements ultérieurs n'est pas pris en compte et les temps de traitement sont encore longs puisque des temps allant jusqu'à 60 secondes sont rapportés. Cette méthode a été brevetée par Zaclon Corporation (US-A-5 068 134) ;
- le traitement d'un acier galvanisé dans une solution contenant principalement de la silice nanométrique, suivi d'un séchage. Des demandes de brevet ont été déposées par NKK Corp. (JP-A-92 96276 ou JP-A-92 96277) ; ici encore le temps de séchage est prohibitif ;
- le traitement d'un acier galvanisé par une solution de particules d'oxyde ou d'un mélange d'oxyde (SiO_2 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 ou TiO_2) dont la surface adsorbe des ions Ni ou Co. On applique aussi un séchage (demande de brevet JP-A-21 04675 déposée par Sumitomo Metal Ind. Ltd.).

[0016] Dans chacune des solutions proposées ci-dessus, le fait de travailler à de basses températures implique une vitesse d'agglomération faible des nanoparticules. Le manque d'énergie ne favorise pas non plus la bonne liaison des particules entre elle. Ceci va se ressentir finalement dans la cohésion de la couche qui aura tendance à se montrer friable.

[0017] D'autres solutions ont été proposées, en particulier des traitements par électrolyse. Ce type de procédé est efficace car l'énergie thermique est remplacée par de l'électricité :

- le dépôt d'un composé zinc-silice sur tôle d'acier par électrolyse à partir d'une solution contenant de la silice colloïdale, des surfactants et des sels de zinc. La morphologie du revêtement n'est pas la même que celle d'un revêtement de silice pure. Il y a en particulier beaucoup moins de points d'accrochage pour une couche de revêtement organique telle qu'une peinture (brevet américain US-A-4 655 882 de Okayama - Ken) ;
- la réalisation d'une couche d'oxyde de Cr/nanoparticules de silice sur une tôle galvanisée par une électrolyse cathodique. La silice joue ici le rôle de matrice pour le revêtement. Malheureusement, ce procédé nécessite l'utilisation du Cr(VI) (demande de brevet européen EP-O 247 290 de Kawasaki Steel).

Buts de l'invention

[0018] La présente invention vise à fournir un procédé pour recouvrir un métal d'un dépôt d'oxyde protecteur ultra-fin, de préférence de silicium, titane, zirconium, cérium, yttrium ou antimoine.

- 5 [0019] Un but complémentaire de l'invention est de fournir un procédé alternatif aux procédés recourant à l'utilisation de produits répertoriés comme toxiques, en particulier un procédé n'utilisant pas de chrome(VI).

[0020] Un autre but de l'invention est de fournir un procédé à mise en œuvre très rapide et simple d'utilisation, en particulier pouvant être mis en œuvre dans le cadre
10 du "coil-coating".

Principaux éléments caractéristiques de l'invention

[0021] Un premier objet de la présente invention se rapporte à un procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, comme par exemple une bande
15 métallique en acier revêtu, ledit revêtement déposé sur le substrat comprenant une couche ultra-fine d'épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence entre 40 et 500nm, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé :

- à partir d'une solution aqueuse contenant des nanoparticules d'oxydes,
- dans des conditions de pH contrôlé,
- 20 - à haute température, de préférence supérieure à 200°C,
- la durée du dépôt étant inférieure à 10 secondes, et de préférence inférieure à 2 secondes.

[0022] Selon l'invention, le dépôt est effectué sur un substrat constitué d'un métal nu, de préférence d'acier, aluminium, zinc, ou de cuivre, ou d'un premier métal
25 revêtu d'un second métal, de préférence une bande d'acier recouverte d'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou d'un alliage d'au moins deux de ces métaux.

[0023] Avantagusement, les nanoparticules comprennent des oxydes, de préférence SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂, Sb₂O₅, Y₂O₃, ZnO, SnO₂, ou des mélanges de ces oxydes, sont hydrophiles et/ou hydrophobes, ont une taille comprise entre 1 et 100 nm
30 et se trouvent dans la solution à une teneur comprise entre 0,1 et 10%, et de préférence entre 0,1 et 1%.

[0024] Selon une caractéristique importante de l'invention, le pH de la solution est adapté de façon à permettre la dissolution et/ou l'enlèvement d'oxydes superficiels sur le substrat métallique lors de son contact avec la solution et à conférer aux
35 particules présentes dans la solution une charge électrique suffisante. Ainsi on veut éviter tout agglomérat dans la solution et rendre les particules les plus réactives possibles sans déstabiliser la solution.

[0025] De plus, le pH des solutions à base de nanoparticules de SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Sb_2O_5 ou de leurs mélanges est basique et de préférence compris entre 9 et 13, tandis que le pH des solutions à base de nanoparticules de ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 , Sb_2O_5 ou de leurs mélanges est acide et de préférence compris entre 1 et 5.

5 [0026] De préférence, le pH des solutions à base de mélange de nanoparticules est adapté pour que la solution soit stable pendant le temps de son utilisation.

[0027] De manière encore préférée, dans le cas où le substrat présente une couche superficielle comprenant un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de
10 chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution peut être basique. De manière similaire, dans le cas où le substrat présente une couche superficielle comprenant un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution peut être acide.

[0028] Selon une première forme d'exécution préférée de l'invention, le dépôt
15 est réalisé par immersion de durée contrôlée du substrat dans un bac de trempe contenant la solution.

[0029] Selon une deuxième forme d'exécution préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par projection de la solution sur le substrat au moyen d'un ou plusieurs gicleurs. On entend par gicleur(s) tout système, assisté ou non par gaz comprimé, qui
20 projette des gouttelettes de la solution.

[0030] Selon une troisième forme d'exécution préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par dépôt de la solution sur le substrat au moyen d'un rouleau.

[0031] De préférence, la solution qui vient en contact avec la bande est maintenue à une température inférieure à 50°C et de préférence inférieure à 35°C et la
25 température du substrat au début du dépôt est supérieure à 200°C .

[0032] Encore préférentiellement, lorsque le substrat possède déjà un revêtement métallique avant le traitement, la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 200°C et inférieure de 30 à 100°C à la température de fusion dudit métal de revêtement.

30 [0033] Selon une caractéristique particulière de l'invention, lorsque le substrat possède un revêtement métallique obtenu par trempage, de préférence par galvanisation au trempé à chaud, le dépôt est effectué juste après le dépôt métallique.

[0034] Selon une autre caractéristique de l'invention, dans le cas de substrats possédant déjà un revêtement métallique effectué par trempage, on protège ledit
35 substrat de contacts importants avec l'air.

[0035] Avantageusement, le dépôt est limité dans le temps en faisant varier la hauteur d'immersion dans le cas d'un dépôt dans une solution ou la longueur arrosée dans le sens de défilement dans le cas d'une projection de la solution par gicleur(s).

[0036] Selon un aspect général de l'invention, le solvant utilisé comprend de
5 l'eau avec éventuellement un co-solvant pouvant disperser les nanoparticules de manière efficace.

[0037] Avantageusement, on ajoute à la solution de nanoparticules des agents pour l'amélioration de la résistance à la corrosion et/ou l'adhérence avec le substrat ou la peinture, et/ou pour favoriser le glissement lors du formage.

10 **[0038]** Après investigation supplémentaire, les inventeurs ont constaté que le substrat revêtu peut être rincé après revêtement au moyen d'eau ou d'une solution à base de silanes organiques ou d'acide carboxylique contenant une fonction susceptible de former ultérieurement une liaison organique forte.

[0039] Il est en outre avantageux que le procédé de l'invention comprenne
15 des moyens :

- de mesure et de régulation du pH en continu,
- pour assurer le renouvellement de la solution et l'élimination des produits excédentaires de la réaction,
- pour assurer le mélange homogène du bain, en vue d'éviter des turbulences à sa
20 surface.

[0040] Plus spécifiquement, selon la première forme d'exécution préférée, on contrôle la température de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le bain, la concentration en nanoparticules dans le bain et le pH du bain.

[0041] Plus spécifiquement, selon la deuxième forme d'exécution préférée,
25 on contrôle la température de la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution projetée, le débit de projection et le pH.

[0042] Un autre avantage significatif du procédé de revêtement de la présente invention est qu'il ne nécessite aucune opération de séchage supplémentaire après la réalisation proprement dite du revêtement.

30 **[0043]** Un deuxième objet de la présente invention concerne une installation pour le revêtement d'une bande d'acier par trempage à chaud, comprenant un dispositif pour l'obtention d'une deuxième couche de revêtement par mise en œuvre du procédé de l'invention, caractérisé en ce que ledit dispositif est situé après les éléments assurant les opérations d'essorage et de solidification de la première couche de revêtement, ledit
35 procédé étant réalisé dans ce dispositif à une température inférieure d'environ 100°C à la température de solidification, de préférence entre 200 et 350°C.

- [0044]** Enfin, un troisième objet de la présente invention concerne un produit métallurgique plat ou long, de préférence bande, fil, profilé ou tube, revêtu d'un dépôt protecteur ultra-fin au moyen du procédé de l'invention, caractérisé en ce que ledit dépôt protecteur comprend des nanoparticules d'oxyde ou de mélange de ces oxydes, de préférence SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , Sb_2O_5 , Y_2O_3 , ZnO , ou SnO_2 , sans chrome hexavalent et présente une épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence entre 40 et 500nm.

Description détaillée de l'invention

- [0045]** La présente invention a pour objet un procédé de revêtement de surfaces métalliques, de façon à créer une couche superficielle qui en assure à la fois la protection et la possibilité d'accrochage d'un revêtement ultérieur. Le substrat à revêtir d'une couche de protection ultra-fine est soit un métal nu, tel que acier, aluminium, zinc, cuivre, etc., soit un métal revêtu d'une couche d'un autre métal telle qu'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou d'un alliage de ces métaux.

- [0046]** Selon l'invention, ce traitement se caractérise par l'utilisation de nanoparticules d'oxyde.

- [0047]** Les particules utilisées sont de préférence les oxydes suivants : SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , Sb_2O_5 , Y_2O_3 , ZnO , SnO_2 . Elles sont soit pures, soit sous forme de mélange, hydrophiles et/ou hydrophobes. La taille des particules est comprise entre 1 et 100nm. Le solvant utilisé est soit l'eau, soit l'alcool, soit encore un mélange eau/alcool. On peut également utiliser un autre solvant pouvant disperser les nanoparticules de manière efficace.

[0048] Différentes techniques de dépôts peuvent être utilisées :

- immersion de durée contrôlée dans un bac de trempe ;
- 25** - projection d'une solution par spray (vaporisateur, gicleurs), c'est-à-dire propulsion sous l'effet de la pression de la solution ou par un gaz porteur sous pression ;
- dépôt par un rouleau ("roll coater").

- [0049]** L'obtention d'une couche ultra-mince est liée à des durées de dépôt inférieures à 5-10 secondes, et de préférence à deux secondes. En outre, un temps court est requis car la température du substrat baisse durant le dépôt; il est impératif d'appliquer un temps court pour obtenir un séchage de la bande par la chaleur y présente du fait de sa température propre en fin de traitement. Ce type de séchage "naturel" évite en effet les risques d'endommagement du revêtement par un séchage forcé de l'extérieur.

- [0050]** La température du substrat joue un rôle important dans le procédé de l'invention. De préférence, si l'on travaille à une température supérieure à 200°C, on peut profiter de la température de la bande dans le cas d'un revêtement au trempé. Dans ce cas, en effet, la bande est recuite en continu dans un four, immergée dans le bain de

métal liquide puis après essorage et solidification du revêtement, elle est encore à haute température. On ne peut cependant pas la refroidir trop rapidement car cela affecterait sa planéité. Selon une caractéristique importante de l'invention, on procédera au dépôt à une température de substrat de l'ordre de la température de solidification du métal de revêtement diminuée d'environ 30 à 100°C.

[0051] Selon la présente invention, l'agglomération des nanoparticules sur la bande métallique se fait principalement lors de la première seconde de contact entre la solution précitée et la bande chaude, par exemple dans un bain de trempe. Le temps de séjour dans le bain étant de préférence inférieur à 2 secondes, la chaleur résiduelle de la tôle à la sortie du bain permet un "auto-séchage" rapide de la couche de revêtement formée.

[0052] Dans le cas d'un métal non revêtu, on peut dans certains cas profiter de la chaleur du métal emmagasinée par exemple dans un recuit continu des bandes d'acier, un nettoyage à haute température, etc. On peut aussi chauffer le métal à traiter par flamme, par induction, etc.

[0053] La température de la solution, quant à elle, va conditionner sa réactivité et sa stabilité, ainsi que la vitesse de refroidissement. Elle sera maintenue avant dépôt à une température inférieure à 50°C et de préférence inférieure à 35°C.

[0054] Le pH de la solution au moment du dépôt constitue un aspect crucial car il conditionne l'accrochage du présent traitement sur la surface métallique, qu'elle soit revêtue ou non. La présence d'un oxyde non protecteur tel que Al_2O_3 ou ZnO à la surface du zinc n'est, selon la Demanderesse, pas une bonne chose. En conséquence, son élimination est une priorité. Pour cela, la solution colloïdale de nanoparticules est modifiée avec l'ajout d'un composé basique comme la soude, l'hydroxyde de potassium ou le carbonate d'ammonium. L'augmentation de pH qui en résulte est destinée à permettre la solubilisation de l'oxyde de surface existant par la formation d'un hydroxyde. Le bouillonnement de l'eau à la surface du zinc balaie alors aisément ce composé et rend la surface exempte de tout oxyde préexistant ou non désiré. On vise à charger électriquement au maximum les nanoparticules de la surface à revêtir pour éviter tout agglomérat dans la solution colloïdale et à rendre les particules les plus réactives possibles sans déstabiliser la solution. A cet égard, il convient aussi d'adapter le pH des solutions utilisées.

[0055] Dans le cas de substrats possédant déjà un revêtement métallique effectué par trempage, on protège le substrat de contacts importants avec l'air, afin d'éviter la formation d'une couche trop importante d'oxydes inertes. Celle-ci ne pourrait en effet être enlevée en des temps de traitement acceptables en ligne.

[0056] Cette augmentation de pH a aussi d'autres avantages. Elle rend la silice plus réactive grâce à une concentration de surface plus importante en silanolate. De plus, d'après certains auteurs, cela permettrait de réaliser des revêtements denses. Les meilleurs résultats en terme d'adhérence et de poudrage du revêtement sont obtenus pour des pH compris entre 9 et 13. Pour des pH inférieurs à 9, la silice est poudreuse et peu adhérente. Pour un pH supérieur à 13, la solution colloïdale devient instable : la silice polymérise et précipite d'elle-même.

[0057] L'utilisation de bains alcalins est préconisée lorsqu'on travaille avec des solutions de nanoparticules d'oxydes tels que SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Sb_2O_5 . Par contre, pour des solutions à base de nanoparticules d'oxydes tels que ZrO_2 , CeO_2 , à nouveau SiO_2 et Sb_2O_5 , on préconise leur utilisation à un pH acide et de préférence compris entre 1 et 5.

[0058] Cependant, on pourra utiliser des solutions de pH soit basique, soit acide lorsque le substrat comprend un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre.

[0059] Le Tableau I montre l'influence du pH d'une solution colloïdale de nanoparticules de silice sur l'adhérence ultérieure d'une peinture, dans le cas de tôles galvanisées prétraitées à partir de ladite solution colloïdale prise à différentes valeurs de pH.

20

Tableau I

Adhérence	pH 7	pH 9	pH 11	pH 12
quadrillage + tape (*)	-	-	0	+
pliage OT + tape (**)	-	0	0	+

Légende : - grande surface de métal dénudé visible

0 faible surface de métal dénudé visible

+ pas de surface de métal exposée, aucune trace de peinture sur le tape

25

(*) test de griffure par peigne de façon à réaliser un quadrillage sur la peinture suivi d'un test d'adhérence par scotch tape ;

(**) test de pliage de la tôle à 180° , le rayon de courbure du pli ne permettant pas l'insertion d'une même tôle dans le pli. Suivi d'un test d'adhérence par scotch tape.

30

[0060] En ce qui concerne la chimie du bain de dépôt, d'une part la concentration en particules dans le bain est comprise entre 0,1 et 10%, et de

préférence entre 0.1 et 1%. D'autre part, du point de vue de la gestion chimique du bain de traitement, on prévoit des moyens de mesure et de régulation du pH en continu, un renouvellement de la solution, une élimination des produits de réaction et un système de mélange adapté pour éviter les turbulences au niveau de la surface du bain, étant entendu que la surface du bain doit être la plus plane possible.

5 [0061] L'épaisseur du dépôt est typiquement de 20 à 5000nm, de préférence de 50 à 1000nm. Le réglage de l'épaisseur est effectué par exemple par des mesures en ligne ellipsométriques ou des mesures nucléaires. Dans le cas de l'immersion dans un bain, les paramètres de contrôle sont notamment la température
10 de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le bain, la concentration en nanoparticules et le pH du bain. Dans le cas de l'aspersion par gicleurs, les paramètres de contrôle sont notamment la température de la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution vaporisée, le débit des sprays, le pH.

15 [0062] Des additifs peuvent être ajoutés aux particules de base :
- soit pour améliorer la résistance à la corrosion (basées sur des composés minéraux, tels que CrX, MoX, etc., ou organiques) ;
- soit pour favoriser le glissement lors du formage (MoS₂, PTFE, etc.).

[0063] Après dépôt, il peut être intéressant d'effectuer un rinçage à base
20 d'une solution aqueuse à quelques pour mille en silane organique. Le but en est double : d'abord, obtenir un bon rinçage du surplus de silice et ensuite profiter de l'occasion pour fonctionnaliser la surface de la couche d'oxyde avec des fonctions organiques de type amine, alcool, epoxy ou encore double liaison carbone-carbone (par exemple acrylate). Ceci permet de renforcer la liaison ultérieure silice/substance
25 organique.

Description d'une forme d'exécution préférée de l'invention

[0064] En guise d'exemple d'application de l'invention, on citera ci-après une ligne de revêtement en continu d'une bande d'acier.

30 [0065] Une ligne continue de revêtement au trempé comprend en général les étapes successives suivantes :

- la bande passe en continu dans un four de recuit ;
- elle plonge ensuite dans un bain de métal liquide qui va servir à la revêtir ;
- au sortir du bain, la bande suit un trajet vertical : d'abord, l'excès de métal de
35 revêtement y est enlevé par des essoreurs à gaz et ensuite, ce revêtement se solidifie pendant que la bande monte vers un rouleau supérieur ;

- la bande parcourt enfin un trajet où les opérations suivantes sont appliquées : refroidissement par air, brouillard et/ou trempe à l'eau, laminage d'écrouissage, conversion de surface (chromatage).

[0066] La vitesse de ligne est typiquement de l'ordre de 120 m/min (soit 2 m/s). La température de bande est de l'ordre de 460 °C dans le bain. Dans le cas du revêtement galvanisé, la température diminue graduellement pour atteindre 340 – 390 °C au rouleau supérieur ; elle diminue ensuite progressivement. Dans le cas du revêtement dit "galvanneal" (alliage ZnFe), on réchauffe la bande immédiatement après l'essorage jusqu'à 490 – 560 °C puis on la refroidit avant qu'elle n'atteigne le rouleau supérieur.

[0067] Dans une telle ligne, le revêtement peut-être appliqué par exemple :

- par spray pendant le trajet vertical de la bande vers le rouleau supérieur ou juste après ce rouleau, la température de la bande à cet endroit étant typiquement comprise entre 200 et 350°C ;
- par immersion dans un bain de solution lors d'un trajet vertical descendant.

[0068] Les surfaces traitées sont des métaux ou alliages pouvant être composés de fer (aciers), d'aluminium, de zinc ou de cuivre ainsi que les inox. Il est également très intéressant d'utiliser ce procédé de revêtement pour protéger des surfaces revêtues comme les aciers galvanisés (c'est-à-dire les aciers revêtus avec un alliage à base de zinc ou d'aluminium).

[0069] Le procédé de l'invention est applicable à toute pièce métallique de forme particulière (par exemple tubes, profilés, fils, etc.) mais aussi aux bandes métalliques qui seront découpées pour donner des tôles.

[0070] La réalisation de cette couche présente l'avantage de protéger le substrat contre une détérioration prématurée causée par des agents agressifs extérieurs (chimiques, thermiques, mécaniques, etc.). Ce revêtement a également comme avantages :

- de limiter la formation de la corrosion ;
- de créer une couche isolante électriquement, notamment à destination de l'application aux tôles utilisées dans la construction électrique et électronique ;
- d'assurer une protection contre les empreintes digitales en cours de fabrication ou en service ;
- d'améliorer la résistance du produit aux griffes et à l'abrasion.

[0071] Le revêtement de l'invention a également l'avantage d'apporter une meilleure tenue du métal aux différents traitements qu'il va subir par la suite et notamment :

- d'améliorer l'adhérence de revêtements organiques ajoutés ultérieurement pour
- 5 protéger ou donner un autre aspect (couleur, brillance, etc.) ;
- d'améliorer la résistance d'assemblages collés ;
- d'améliorer l'aptitude au formage.

[0072] Le procédé de l'invention présente aussi l'avantage de pouvoir être réalisé dans une fourchette étroite de temps. Ce temps court est exigé d'une part par la

10 mise en œuvre sur ligne rapide (et donc avec limitation de la longueur du bain ou de l'arrosage) et d'autre part par le produit lui-même, qui demande que la réaction de formation du revêtement soit rapide. Ce choix de la Demanderesse est délibéré est lié à la constitution et à la structure de la couche formée.

[0073] Selon l'invention, le séchage après revêtement étant très rapide, il

15 s'ensuit que l'on peut envoyer directement la bande sur une ligne de "skinpass" (série de rouleaux humides) destinée à modifier les propriétés mécaniques de la bande, sans opération de séchage supplémentaire. A cet égard, l'invention présente l'avantage sur l'état de la technique que, dans le cas d'un bain avec long temps de séjour, la tôle perd sa chaleur dans le bain et l'on doit ajouter une installation de séchage supplémentaire

20 (voir par ex. JP-A-92 96275).

[0074] Outre ces exigences, le procédé de l'invention permet de satisfaire aux exigences actuelles en terme de protection de l'environnement (procédés "chrome-free") et de simplification des procédés.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, de
préférence une bande métallique en acier, ledit revêtement déposé sur le substrat
5 comprenant une couche ultra-fine d'épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de
préférence entre 40 et 500nm, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé :
 - à partir d'une solution aqueuse contenant des nanoparticules d'oxydes,
 - dans des conditions de pH contrôlé,
 - à haute température du substrat, de préférence supérieure à 200°C,
- 10 - la durée du dépôt étant inférieure à 10 secondes, et de préférence inférieure à 2
secondes.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
dépôt est effectué sur un substrat constitué d'un métal nu, de préférence d'acier,
aluminium, zinc, ou de cuivre, ou d'un premier métal revêtu d'un second métal, de
15 préférence une bande d'acier recouverte d'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou
d'un alliage d'au moins deux de ces métaux.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que
les nanoparticules comprennent des oxydes, de préférence SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 ,
 CeO_2 , Sb_2O_5 , Y_2O_3 , ZnO , SnO_2 , ou des mélanges de ces oxydes, sont hydrophiles
20 et/ou hydrophobes, ont une taille comprise entre 1 et 100 nm et se trouvent dans la
solution à une teneur comprise entre 0,1 et 10%, et de préférence entre 0,1 et 1%.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
caractérisé en ce que le pH de ladite solution est adapté de façon à permettre la
dissolution et/ou l'enlèvement d'oxydes superficiels sur le substrat métallique lors de
25 son contact avec la solution et à conférer aux particules présentes dans la solution une
charge électrique suffisante pour éviter tout agglomérat.
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le
pH des solutions à base de nanoparticules de SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Sb_2O_5 ou de
leurs mélanges est basique et de préférence compris entre 9 et 13.
- 30 6. Procédé selon la revendication 3 et 4, caractérisé en ce que le
pH des solutions à base de nanoparticules de ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 , Sb_2O_5 ou de leurs
mélanges est acide et de préférence compris entre 1 et 5.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le
pH des solutions à base de mélange de nanoparticules est adapté pour que la solution
35 soit stable pendant le temps de son utilisation.

8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que dans le cas où le substrat présente une couche superficielle comprenant un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution est basique.

5 9. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que dans le cas où le substrat présente une couche superficielle comprenant un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution est acide.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par immersion de durée contrôlée du substrat dans un bac de trempage contenant la solution.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par projection de la solution sur le substrat au moyen d'un ou plusieurs gicleurs.

15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par dépôt de la solution sur le substrat au moyen d'un rouleau.

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendication 10 à 12, caractérisé en ce que la solution qui vient en contact avec la bande est maintenue à une température inférieure à 50°C et de préférence inférieure à 35°C.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 200°C.

25 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que, lorsque le substrat possède déjà un revêtement métallique avant le traitement, la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 200°C et inférieure de 30 à 100°C à la température de fusion dudit métal de revêtement.

30 16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que, lorsque le substrat possède un revêtement métallique obtenu par trempage, de préférence par galvanisation au trempé à chaud, ledit dépôt est effectué juste après le dépôt du revêtement métallique.

17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que, dans le cas de substrats possédant déjà un revêtement métallique effectué par trempage, on protège ledit substrat de contacts importants avec l'air.

35 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt est limité dans le temps en faisant varier la

hauteur d'immersion dans le cas d'un dépôt dans une solution ou la longueur arrosée dans le sens de défilement dans le cas d'une projection de la solution par gicleur(s).

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant utilisé comprend de l'eau avec
5 éventuellement au moins un co-solvant pouvant disperser les nanoparticules de manière efficace.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution de nanoparticules des agents pour l'amélioration de la résistance à la corrosion et/ou l'adhérence avec le substrat ou
10 la peinture et/ou pour favoriser le glissement lors du formage.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat revêtu peut être rincé après revêtement au moyen d'eau ou d'une solution à base de silanes organiques ou d'acide carboxylique contenant une fonction susceptible de former ultérieurement une liaison
15 organique forte.

22. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens :

- de mesure et de régulation du pH en continu,
- pour assurer le renouvellement de la solution et l'élimination des produits
20 excédentaires de la réaction,
- pour assurer le mélange homogène du bain, en vue d'éviter des turbulences à sa surface.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'on contrôle la température de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le
25 bain, la concentration en nanoparticules dans le bain et le pH du bain.

24. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on contrôle la température de la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution projetée, le débit de projection et le pH.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il ne nécessite aucune opération de séchage
30 supplémentaire après la réalisation proprement dite du revêtement.

26. Installation pour le revêtement d'une bande d'acier par trempage à chaud, comprenant un dispositif pour l'obtention d'une deuxième couche de revêtement par mise en œuvre du procédé de revêtement selon l'une quelconque
35 des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit dispositif est situé après les éléments assurant les opérations d'essorage et de solidification de la première

couche de revêtement, ledit procédé de revêtement étant réalisé dans ce dispositif à une température inférieure d'environ 100°C à la température de solidification, de préférence entre 250 et 350°C.

27. Produit métallurgique plat ou long, de préférence bande, fil,
5 profilé ou tube, revêtu d'une couche protectrice ultra-fine au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que ladite couche protectrice comprend des nanoparticules d'oxyde ou de mélange de ces oxydes, de préférence SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂, Sb₂O₅, Y₂O₃, ZnO, ou SnO₂, sans chrome hexavalent et présente une épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence
10 entre 40 et 500nm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/BE 02/00162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C2/26 C23C24/08 C23C2/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 187 (C-592), 2 May 1989 (1989-05-02) & JP 01 011983 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 17 January 1989 (1989-01-17) abstract	1-27
Y	WO 00 68460 A (PPG INDUSTRIES OHIO) 16 November 2000 (2000-11-16) page 2, line 1 - line 10 page 3, line 6 - page 4, line 34 page 6, line 8 - line 20 page 7, line 4 - line 8; claims 1-8, 15-17	1-27
Y	US 5 853 850 A (MASATOSHI IWAI) 29 December 1998 (1998-12-29) column 10, line 11 - column 12, line 11; claims 1, 4, 6, 12-14, 16	1-27
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2003

Date of mailing of the international search report

27/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/BE 02/00162

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 134 (C-581), 4 April 1989 (1989-04-04) & JP 63 297576 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 5 December 1988 (1988-12-05) abstract ---	1-3, 11, 16, 26, 27
A	US 4 818 568 A (TAKENORI DEGUCHI) 4 April 1989 (1989-04-04) column 3, line 67 - column 4, line 2; claims 1, 6 ---	1, 2, 4, 11, 26, 27
A	US 3 379 557 A (GEORGE R. HOOVER) 23 April 1968 (1968-04-23) column 2, line 37 - line 38 column 3, line 33 - column 4, line 38; claims 1-12 ---	1
A	DE 43 22 465 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 6 April 1995 (1995-04-06) column 1, line 64 - column 2, line 11 column 2, line 51 - line 59 column 4, line 8 - line 44; claims 1-11 ---	1-3, 26, 27
A	DE 199 42 025 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEANDTEN FORSCHUNG) 8 March 2001 (2001-03-08) column 1, line 23 - line 26 column 2, line 5 - line 8 column 2, line 44 - line 45 column 3, line 24 - line 32 , sentence 52 - sentence 54 column 4, line 47 - line 54; claims 1-3 -----	1-3, 26, 27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/BE 02/00162

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 01011983	A	17-01-1989	NONE	
WO 0068460	A	16-11-2000	AU 4996600 A EP 1177328 A1 WO 0068460 A1 US 6312812 B1	21-11-2000 06-02-2002 16-11-2000 06-11-2001
US 5853850	A	29-12-1998	JP 2871558 B2 JP 9137285 A JP 3282482 B2 JP 9095788 A JP 10030162 A CN 1177020 A ,B KR 213852 B1 TW 401465 B	17-03-1999 27-05-1997 13-05-2002 08-04-1997 03-02-1998 25-03-1998 02-08-1999 11-08-2000
JP 63297576	A	05-12-1988	NONE	
US 4818568	A	04-04-1989	JP 2078428 C JP 7096699 B JP 62050474 A AU 592364 B2 AU 6223486 A CA 1254084 A1 DE 3684454 D1 EP 0235297 A1 WO 8701397 A1 KR 9210545 B1 JP 2566203 B2 JP 62156272 A	09-08-1996 18-10-1995 05-03-1987 11-01-1990 24-03-1987 16-05-1989 23-04-1992 09-09-1987 12-03-1987 05-12-1992 25-12-1996 11-07-1987
US 3379557	A	23-04-1968	AT 268817 B DE 1521109 A1 GB 1117323 A	25-02-1969 07-08-1969 19-06-1968
DE 4322465	A	06-04-1995	DE 4322465 A1	06-04-1995
DE 19942025	A	08-03-2001	DE 19942025 A1	08-03-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No

PCT/BE 02/00162

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C23C2/26 C23C24/08 C23C2/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 187 (C-592), 2 mai 1989 (1989-05-02) & JP 01 011983 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 17 janvier 1989 (1989-01-17) abrégé	1-27
Y	WO 00 68460 A (PPG INDUSTRIES OHIO) 16 novembre 2000 (2000-11-16) page 2, ligne 1 - ligne 10 page 3, ligne 6 - page 4, ligne 34 page 6, ligne 8 - ligne 20 page 7, ligne 4 - ligne 8; revendications 1-8, 15-17	1-27

-/-



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 février 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/02/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Elsen, D

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 853 850 A (MASATOSHI IWAI) 29 décembre 1998 (1998-12-29) colonne 10, ligne 11 - colonne 12, ligne 11; revendications 1,4,6,12-14,16 ---	1-27
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 134 (C-581), 4 avril 1989 (1989-04-04) & JP 63 297576 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 5 décembre 1988 (1988-12-05) abrégé ---	1-3,11, 16,26,27
A	US 4 818 568 A (TAKENORI DEGUCHI) 4 avril 1989 (1989-04-04) colonne 3, ligne 67 - colonne 4, ligne 2; revendications 1,6 ---	1,2,4, 11,26,27
A	US 3 379 557 A (GEORGE R. HOOVER) 23 avril 1968 (1968-04-23) colonne 2, ligne 37 - ligne 38 colonne 3, ligne 33 - colonne 4, ligne 38; revendications 1-12 ---	1
A	DE 43 22 465 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 6 avril 1995 (1995-04-06) colonne 1, ligne 64 - colonne 2, ligne 11 colonne 2, ligne 51 - ligne 59 colonne 4, ligne 8 - ligne 44; revendications 1-11 ---	1-3,26, 27
A	DE 199 42 025 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 8 mars 2001 (2001-03-08) colonne 1, ligne 23 - ligne 26 colonne 2, ligne 5 - ligne 8 colonne 2, ligne 44 - ligne 45 colonne 3, ligne 24 - ligne 32 , phrase 52 - phrase 54 colonne 4, ligne 47 - ligne 54; revendications 1-3 -----	1-3,26, 27

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/BE 02/00162

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 01011983	A	17-01-1989	AUCUN	
WO 0068460	A	16-11-2000	AU 4996600 A EP 1177328 A1 WO 0068460 A1 US 6312812 B1	21-11-2000 06-02-2002 16-11-2000 06-11-2001
US 5853850	A	29-12-1998	JP 2871558 B2 JP 9137285 A JP 3282482 B2 JP 9095788 A JP 10030162 A CN 1177020 A ,B KR 213852 B1 TW 401465 B	17-03-1999 27-05-1997 13-05-2002 08-04-1997 03-02-1998 25-03-1998 02-08-1999 11-08-2000
JP 63297576	A	05-12-1988	AUCUN	
US 4818568	A	04-04-1989	JP 2078428 C JP 7096699 B JP 62050474 A AU 592364 B2 AU 6223486 A CA 1254084 A1 DE 3684454 D1 EP 0235297 A1 WO 8701397 A1 KR 9210545 B1 JP 2566203 B2 JP 62156272 A	09-08-1996 18-10-1995 05-03-1987 11-01-1990 24-03-1987 16-05-1989 23-04-1992 09-09-1987 12-03-1987 05-12-1992 25-12-1996 11-07-1987
US 3379557	A	23-04-1968	AT 268817 B DE 1521109 A1 GB 1117323 A	25-02-1969 07-08-1969 19-06-1968
DE 4322465	A	06-04-1995	DE 4322465 A1	06-04-1995
DE 19942025	A	08-03-2001	DE 19942025 A1	08-03-2001